

IAP5 Rec'd PCT/PTO 28 DEC 2005

GELS CONDUCTEURS IONIQUES, LEUR PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET LEURS UTILISATIONS

La présente invention a pour objet des gels conducteurs ioniques ou ionogels, leur procédé de préparation ainsi que les utilisations desdits ionogels.

Le procédé sol-gel est bien connu de l'art antérieur, simple à mettre en œuvre, se déroule dans des conditions douces et facilite la mise en forme des matériaux (Brinker et Scherer, 1990). Classiquement le procédé sol-gel consiste en un processus d'hydrolyse et condensation qui à partir d'un précurseur moléculaire (solution vraie) conduit à la formation d'une solution colloïdale (ou sol) puis, par connexion des particules colloïdales, à la formation d'un squelette solide continu nommé gel. Le procédé sol-gel non hydrolytique est un cas particulier de procédé sol-gel, se déroulant en absence d'eau (Vioux, 1997). Un autre cas particulier notable consiste en un procédé sol-gel d'obtention de gels de silice par utilisation de l'acide formique (formation d'eau *in situ*)(Sharp, 1994 ; Dai, 2000).

Les liquides ioniques sont formés par l'association de cations et d'anions et sont à l'état liquide à température proche de la température ambiante. Ils présentent des propriétés remarquables telles qu'une volatilité nulle, une conductibilité ionique élevée ainsi que des propriétés catalytiques. Ils sont utilisés actuellement dans de nombreux domaines, notamment en tant qu'électrolytes (Bonhôte et al., 1996 ; Olivier-Bourbigou et al., 2000 ; Branco et al., 2002 ; Doyle et al., 2000 ; Noda et al., 2000 ; Sun et al., 2001).

L'invention a pour but de fournir un solide monolithique dans lequel est confiné un liquide ionique afin d'associer les propriétés physico-chimiques d'un solide minéral ou organominéral avec celles d'un liquide ionique.

L'invention a également pour but de fournir un tel solide par voie sol-gel, ledit solide ainsi obtenu étant stable en température jusqu'à 300-350°C, transparent et conducteur ionique.

La présente invention a également pour but de fournir des conducteurs ioniques solides, faciles à mettre en forme, stables et performants jusqu'à des températures au moins de l'ordre de 250°C.

L'invention a pour but de fournir un gel conducteur ionique ou ionogel dont la synthèse s'effectue en une seule étape qui consiste à mélanger en phase homogène une

solution, en milieu liquide ionique, d'un ou plusieurs précurseurs sol-gel (alkoxysilane, alkylalkoxysilane, arylalkoxysilane, halogénosilane, halogénoalkoxysilane, alkoxyde métallique, alkylalkoxyde métallique ou arylalkoxyde métallique, halogénure métallique, etc...), seuls, ou en présence d'eau d'une solution aqueuse (acide, basique, saline, etc.), d'un acide carboxylique, ou d'un autre donneur d'oxygène (alcool, éther, etc...).

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un gel conducteur ionique sous forme solide, encore désigné "ionogel", caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un liquide ionique avec au moins un précurseur moléculaire comportant au moins un groupement hydrolysable, et le cas échéant en présence d'un acide, tel qu'un acide carboxylique, le mélange étant ensuite laissé au repos pendant un ou plusieurs jours jusqu'à obtention d'un gel formé par polycondensation du ou des précurseur(s) moléculaire(s), contenant en son sein le liquide ionique susmentionné, et susceptible d'être mis en forme, notamment sous forme de solide monolithique transparent.

Le procédé susmentionné est caractérisé en ce qu'il comprend une étape unique de mélange.

L'expression "gel conducteur ionique" désigne un squelette solide continu présentant la propriété de conduction ionique.

L'expression "ionogel" désigne un squelette solide continu renfermant un liquide ionique.

L'expression "liquide ionique" désigne l'association de cations et d'anions à l'état liquide à des températures proches de la température ambiante.

L'expression "précurseur moléculaire" désigne le réactif contenant l'élément ou un des éléments de base dont sera formé le gel ; le précurseur présente le ou les éléments précédents entourés de ligands (appendices ne contenant pas le ou les éléments de base). Il est également appelé "précurseur sol-gel".

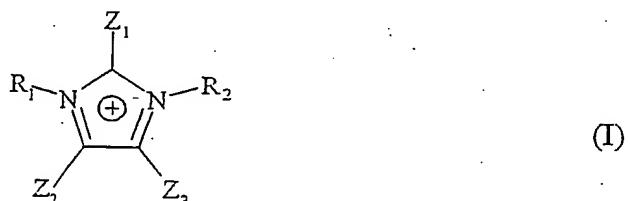
L'expression "groupement hydrolysable" désigne un groupement chimique lié à une entité moléculaire et pouvant être séparée de celle-ci par une hydrolyse.

L'expression "solide monolithique" désigne un composé à l'état solide dont au moins une de ses dimensions est au moins de l'ordre du millimètre.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'acide carboxylique utilisé est notamment l'acide formique ou l'acide acétique.

Un procédé avantageux de la présente invention est caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi ceux comprenant à titre de cation un noyau imidazolium ou pyridinium, le cas échéant substitué, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation dudit liquide ionique est un noyau imidazolium de formule (I) suivante :

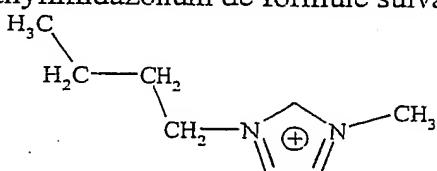


dans laquelle :

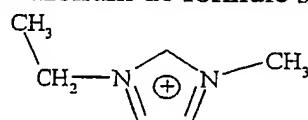
- R₁ et R₂ représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, et
- Z₁, Z₂ et Z₃ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le cation est :

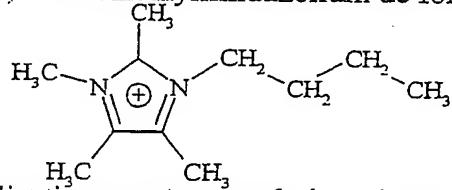
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



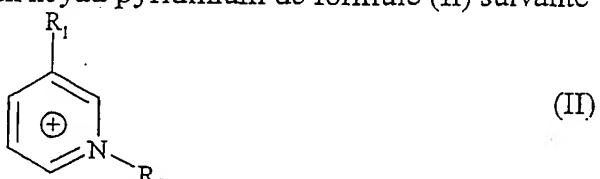
- ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



- ou le 1-butyl-2, 3, 4, 5-tétraméthylimidazolium de formule suivante :

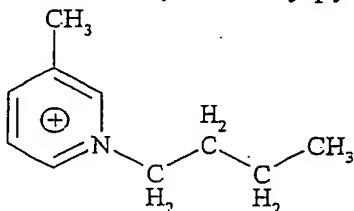


Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation est un noyau pyridinium de formule (II) suivante :



dans laquelle R₁ et R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le cation est le 1-butyl-3-méthylpyridinium de formule suivante :



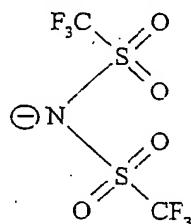
La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le liquide ionique contient, à titre d'anion, ceux choisis parmi les halogénures et anions perfluorés.

Les anions halogénures sont notamment choisis parmi les anions suivants : chlorure, bromure, fluorure ou iodure.

Les anions perfluorés sont notamment choisis parmi les anions suivants : PF_6^- , BF_4^- , SO_3CF_3^- ou $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, l'anion est :

- le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ de formule développée :



- l'hexafluorophosphate de formule PF_6^-

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi :

- le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est choisi parmi les dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique, ou les dérivés de métaux de transition.

L'expression "dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique" désigne des composés chimiques comprenant un ou des éléments des colonnes du bore (B), du carbone (C) ou de l'azote (N) de la classification des éléments dans le tableau de Mendeleïev. Ce sont par exemple $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, SnCl_4 ou PCl_5 .

L'expression "dérivés de métaux de transition" désigne les composés contenant des métaux de transition (groupes 3 à 12) et divers anions ou ligands. Ce sont par exemple TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ ou $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un composé de formule générale



dans laquelle :

- x est un nombre entier variant de 0 à 4,
- R représente un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, et
- R' représente :
 - * un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
 - * un groupe aryle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, ou
 - * un atome d'halogène,

ledit composé étant notamment le tétraméthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane, ou bien caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un mélange de composés tels que définis ci-dessus.

Ainsi, le précurseur moléculaire tel qu'utilisé dans le procédé de l'invention est notamment un alkoxy silane lorsque $x = 0$. Un tel cas correspond par exemple au tétraméthoxysilane répondant à la formule suivante : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Le précurseur moléculaire tel qu'utilisé dans le procédé de l'invention peut notamment être un alkylalkoxysilane lorsque $x \neq 0$ et R et R' représentent un groupe alkyle. Un tel cas correspond par exemple au méthyltriméthoxysilane ($x = 1$) répondant à la formule suivante : $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

De nombreux autres alkoxy silanes peuvent être utilisés, tels que $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ou $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.

Le précurseur moléculaire tel qu'utilisé dans le procédé de l'invention peut notamment être un arylalkoxysilane lorsque $x \neq 0$, R' représente un groupe aryle et R représente un groupe alkyle. Un tel cas correspond par exemple au phényltriéthoxysilane ($x = 1$) répondant à la formule suivante : $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$

Par ailleurs, le précurseur moléculaire tel qu'utilisé dans le procédé de l'invention peut notamment être un halogénure lorsque $x = 4$ et R' représente un atome d'halogène. Un tel cas correspond par exemple à SiCl_4 .

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le rapport molaire liquide ionique/précureur moléculaire dans le mélange est 1/2.

Le choix de ce rapport moléculaire permet d'obtenir un composé présentant de bonnes caractéristiques mécaniques (non friable, manipulable).

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que l'acide carboxylique est de l'acide formique.

L'utilisation de l'acide formique permet d'augmenter la vitesse de condensation.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, le procédé est caractérisé en ce que le rapport molaire précurseur moléculaire/acide carboxylique dans le mélange est 1/50.

Le choix de ce rapport moléculaire permet d'augmenter la vitesse de condensation.

Un procédé préféré selon la présente invention est caractérisé en ce que le mélange est laissé au repos pendant 7 à 9 jours sous atmosphère et température ambiantes.

Un procédé préféré selon la présente invention est caractérisé en ce que le mélange est vieilli sous ultrasons pendant 24 heures.

Ce mode de réalisation préféré permet d'augmenter la vitesse de condensation grâce à une activation par ultrasons.

La présente invention concerne également un procédé tel que défini ci-dessus, caractérisé en ce que les ionogels obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 350°C,
- ils sont transparents,
- ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

La présente invention concerne également des ionogels tels qu'obtenus par mise en oeuvre d'un procédé tel que défini ci-dessus, lesdits ionogels comprenant un liquide ionique tel que défini ci-dessus, confiné au sein d'un réseau solide continu formé à partir d'au moins un précurseur moléculaire tel que défini ci-dessus.

L'expression "réseau solide continu" désigne un squelette solide s'étendant dans tout le matériau sans interruption.

L'expression "confiné" désigne que le liquide ionique reste contenu dans le matériau, qu'il n'en coule pas et ne s'en évapore pas.

La présente invention concerne également des ionogels tels que définis ci-dessus, caractérisés en ce qu'ils présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 350°C,
- ils sont transparents,
- ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

La présente invention concerne également des ionogels tels que définis ci-dessus caractérisés par la présence d'un réseau solide continu inorganique.

Les ionogels préférés de l'invention sont caractérisés en ce qu'ils présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- un module d'Young compris entre environ 50 et environ 100 MPa, notamment compris entre environ 52 et environ 75 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 63 MPa, et
- une contrainte à la rupture comprise entre environ 0,1 et environ 1,5 MPa, notamment comprise entre environ 0,44 et environ 1,31 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 0,82 MPa.

Le module de Young est le module d'élasticité longitudinale et est égal au rapport de la contrainte sur la déformation.

La contrainte à la rupture correspond à la contrainte appliquée pour la fracture, ou rupture, de l'éprouvette.

La présente invention concerne également les ionogels tels que définis ci-dessus, caractérisés en ce qu'ils sont stables en milieu aqueux.

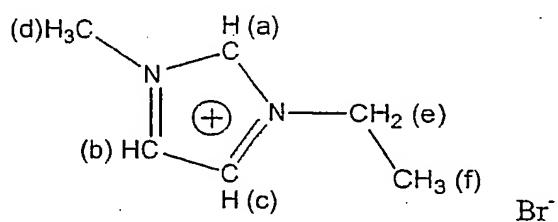
La présente invention concerne également l'utilisation de ionogels tels que définis ci-dessus :

- en tant que matériaux conducteurs, notamment dans le cadre de la préparation d'accumulateurs, de piles à combustible, de cellules photovoltaïques ou de systèmes électrochromes, notamment de dispositifs d'affichage,
- en tant que membranes pour la mise en oeuvre de procédés de séparation de gaz ou de liquides, ou d'électrodialyse,
- en tant que phase stationnaire en analyse chromatographique.

L'invention pourra trouver des applications sur la base de sa transparence comme de sa conductivité ionique. Des applications basées sur sa transparence sont envisageables par exemple par incorporation d'indicateurs colorés, ou bien pour des systèmes électrochromes, par exemple pour l'affichage. Des applications basées sur sa conductivité ionique sont envisageables par exemple dans les batteries et piles, par exemple les piles à combustible qui nécessitent des membranes conducteurs ioniques performantes à des températures de l'ordre de 200°C. Un des avantages de l'invention réside dans le fait que celle-ci permet de disposer de conducteurs ioniques solides, faciles à mettre en forme, stables et performants jusqu'à des températures au moins de l'ordre de 250°C. Il faut noter que les électrolytes polymériques actuellement utilisés dans les piles, batteries et systèmes à échange d'ions sont stables jusqu'à des températures au maximum de l'ordre de 190°C ; en effet, à des températures supérieures, on observe soit une dégradation de la membrane polymérique soit une évaporation de l'électrolyte liquide ; les électrolytes minéraux quant à eux imposent des températures de fonctionnement supérieures à 600°C.

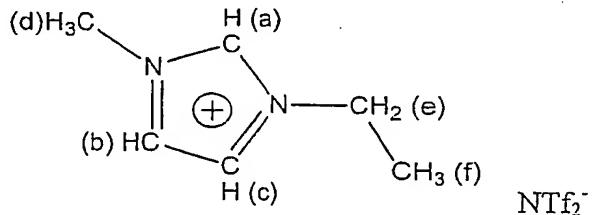
1. Synthèse du liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$)

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant à boules sont introduits 9,40 g de méthylimidazole (0,115 mol) dans 50 mL d'acétate d'éthyle. 14,25 g de bromure d'éthyle (0,126 mol) sont ajoutés goutte à goutte à température ambiante. Ensuite le mélange est laissé deux heures à reflux avant d'être extrait par trois fois 25 mL d'acétate d'éthyle. Le produit est séché sous vide à 70°C pendant trente minutes ; c'est l'éthylméthylimidazolium bromure.



RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 9,42 (t, 1H, Ha) ; 7,63 (d, 1H, Hb) ; 7,55 (d, 1H, Hc) ; 3,93 (s, 3H, Hd) ; 4,28 (q, 2H, He) ; 1,50 (t, 3H, Hf)

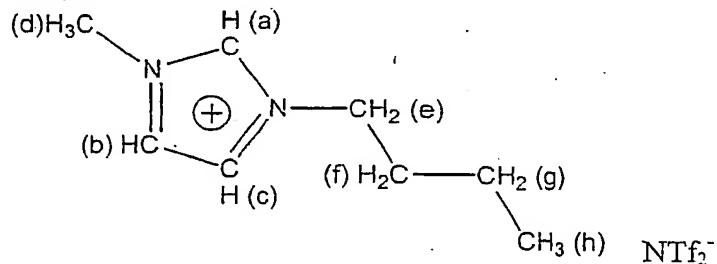
Ce produit est ajouté goutte à goutte à température ambiante sur un mélange contenant 50 mL d'eau et 31,37 g de bis(trifluorosulfonyl)imide de lithium (0,109 mol). Ensuite le mélange est agité deux heures à reflux. Le produit est alors extrait avec trois fois 20 mL de dichlorométhane avant d'être évaporé sous vide à 70°C pendant une demi-heure. Le rendement global est de 86%.



RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,46 (s, 1H, Ha) ; 7,42 (s, 1H, Hb) ; 7,37 (s, 1H, Hc) ; 3,93 (s, 3H, Hd) ; 4,28 (q, 2H, He) ; 1,50 (t, 3H, Hf)

2. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$)

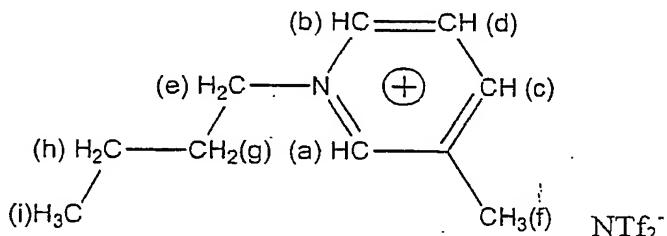
Le protocole est le même que pour la synthèse de l'éthyléméthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide en remplaçant le bromure d'éthyle par le bromure de butyle, les proportions étant respectées.



RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,41 (s, 1H, Ha) ; 7,42 (s, 1H, Hb) ; 7,37 (s, 1H, Hc) ; 3,85 (s, 3H, Hd) ; 4,18 (q, 2H, He) ; 1,95 (t, 2H, Hf) ; 1,38 (q, 2H, Hg) ; 1,01 (t, 3H, Hh)

3. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylpyridinium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMePy}^+\text{NTf}_2^-$)

Le précurseur de ce liquide ionique est la 3-picoline qui est introduite en quantité 1:1,1 par rapport au bromure de butyle. Le protocole expérimental est le même que celui du protocole 1.



RMN ^1H : (200 MHz, CD_3CN) : δ 8,58 (s, 1H, Ha) ; 8,52 (d, 1H, Hb) ; 8,34 (d, 1H, Hc) ; 7,94 (t, 1H, Hd) ; 4,50 (t, 2H, He) ; 2,56 (s, 3H, Hf) ; 1,90 (s, 2H, Hg) ; 1,41 (s, 2H, Hh) ; 0,96 (t, 3H, Hi)

4. Synthèse du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorosulfonyl)imide ($\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$) assistée par ultrasons

Dans un bêcher sont introduits 4,89 g de méthylimidazole (0,059 mol) et 8,98 g de bromure de butyle (0,065 mol). Le bêcher est placé sous ultrasons, réglés avec une

pulsion de 2 secondes, avec une puissance instantanée de 15 W. Le butylméthylimidazolium bromure est obtenu avec 100% de rendement.

Ensuite ce produit est ajouté goutte à goutte à température ambiante sur un mélange contenant 50 mL d'eau et une quantité équimolaire de bis(trifluorosulfonyl)imide de lithium. Ensuite le mélange est maintenu deux heures à reflux. Le produit est alors extrait avec trois fois 20 mL de dichlorométhane avant d'être évaporé sous vide à 70°C pendant une demi-heure. Le rendement global est de 94%.

5. Synthèse des pastilles à base de tétraméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Dans un récipient, notamment un tube en Téflon, sont introduits dans l'ordre : 1 mL d' $\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$ (3,6 mmol); 2 mL d'acide formique (53 mmol) et 1 mL de tétraméthoxysilane (6,8 mmol). Le système, après homogénéisation, est laissé à gélifier à pression et température ambiante. La gélification se fait au bout d'environ une heure et demie et le vieillissement dure 7 à 9 jours. La pastille obtenue est transparente.

6. Synthèse des pastilles à base de tétraméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Le procédé est le même que dans le protocole 5 en maintenant le rapport molaire $\frac{1}{2}$ entre liquide ionique et tétraméthoxysilane.

7. Synthèse des pastilles à base d'un mélange tétraméthoxysilane / méthyltriméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Dans un bécher sont mélangés x mL de téraméthoxysilane et y mL de méthyltriméthoxysilane (avec $x + y = 2$ mL). Typiquement pour une pastille présentant un rapport molaire de 1 pour 1 entre les deux coprécureurs : $x = y = 1$ mL. Ensuite dans un récipient, notamment un tube en Téflon, sont introduits dans l'ordre : 1 mL d' $\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$ (3,6 mmol), 2 mL d'acide formique (53 mmol) et 1 mL de mélange de précurseurs (6,8 mmol d'équivalent Si). Le mélange est agité. Puis le système est laissé à gélifier à pression et température ambiante. La gélification se fait au bout d'environ deux heures et le vieillissement dure 7 à 9 jours. La pastille obtenue est transparente.

8. Synthèse des pastilles à base d'un mélange tétraméthoxysilane / méthyltriméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Le procédé est le même que dans le protocole 7 en maintenant le rapport molaire $\frac{1}{2}$ entre liquide ionique et précurseurs silylés.

9. Synthèse des pastilles à base d'un mélange tétraméthoxysilane / phényltriéthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{EtMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Dans un bécher sont mélangés x mL de tétraméthoxysilane et y mL de phényltriéthoxysilane (avec $x + y = 2$ mL). Typiquement pour une pastille présentant un rapport molaire de 1 pour 0,6 entre les deux coprécurseurs : $x = y = 1$ mL. Ensuite le procédé est le même que dans le protocole 7 en maintenant le rapport molaire $\frac{1}{2}$ entre liquide ionique et précurseur silylé.

10. Synthèse des pastilles à base d'un mélange tétraméthoxysilane / phényltriéthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$

Le procédé est le même que dans le protocole 9 en maintenant le rapport molaire $\frac{1}{2}$ entre liquide ionique et précurseurs silylés.

11. Synthèse des pastilles à base de tétraméthoxysilane, contenant le liquide ionique $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$, assistée par ultrasons

Le protocole est le même que dans le protocole 6, mais une fois les produits additionnés. La gélification se fait pendant une heure et demie sous la hotte et ensuite le mélange est placé 24 heures sous ultrasons réglés avec une pulsation de 2 secondes et une puissance instantanée de 15W. La pastille obtenue est transparente.

12. Synthèse des éprouvettes pour essais mécaniques de flexion

Préalablement au moulage des éprouvettes, le mélange est fait comme suit : 20 mL de $\text{BuMeIm}^+\text{NTf}_2^-$, 40 mL d'acide formique et 20 mL de mélange de coprécurseurs, tel que décrit dans les protocoles 7 et 9. Ensuite avec 1,7 mL de ce mélange, des cylindres de 6 mm de diamètre et de 65 mm de hauteur sont remplis. La gélification et le vieillissement ont ensuite lieu pendant deux semaines sous la hotte.

13. Mesures de résistance mécanique en flexion sur Ionogels

Les essais sont des expériences de flexion trois points sur les éprouvettes décrites dans le protocole 10. Le rapport diamètre sur longueur des éprouvettes est de 1/10. La vitesse de déplacement du bélier est de $500 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$. La cellule utilisée pèse 2 kg et l'appareil est de marque Instron.

14. Mesures de conductivité

Les pastilles monolithiques sont utilisées telles quelles. Etude sur échantillons massiques de dimensions moyennes : diamètre 17-20 mm, épaisseur 4-5 mm.

Les pastilles discoïdes ont séjourné 3 semaines dans une atmosphère à 60% d'humidité relative.

Un dépôt d'or est ensuite effectué par déposition sur les deux faces de la pastille, la tranche est protégée par un cache. Condition de dépôt : gaz Argon, pression 6 mbar ($\approx 2 \cdot 10^{-1}$ atm) intensité 40 mA, temps 15' sur chaque face, appareil S150A Spüttter coater Edwards.

Les mesures d'impédance complexe sont effectuées à l'aide d'un analyseur de fréquence (Solartron 1174).

Deux dispositifs sont utilisés pour l'étude en température :

- une cellule (à effet Pelletier) permet l'étude sur le domaine -120 à +80°C,
- un four étend la partie haute température de l'ambiante à +300°C.

Des pastilles de platine constituent les contacts.

Dans chaque cas, le domaine de fréquence utilisé est de 10 à 10^6 Hz.

Un modèle de type RKQ (R et K en parallèle avec Q en série) est utilisé pour simuler les spectres d'impédance.

La conductivité est ensuite exprimée en loi d'Arrhénius.

15. Analyses thermogravimétriques / Mesures de stabilité en température

Les analyses se font sur les pastilles mises en poudre. L'appareil utilisé est une thermobalance Netzsch STA 409. Les mesures sont réalisées sous un flux d'air de 50 $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$, de 22°C à 600°C à raison de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$.

16 Stabilité des pastilles en milieu aqueux

La stabilité des pastilles est testée en introduisant des demi pastilles dans un bécher de 25 mL rempli de 15 mL d'eau distillée et fermé par un film.

RÉSULTATS

ESSAIS MÉCANIQUES

1) Cas du ionogel obtenu à partir du précurseur moléculaire tétraméthoxysilane et du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

Module d'Young $E = 63 \pm 7 \text{ MPa}$

Contrainte à la rupture $\sigma = 0,8 \pm 0,2 \text{ MPa}$

Ces valeurs sont de l'ordre de celles communément obtenues pour les aérogels déjà décrits dans la littérature de densité proche de 0,3. Les aérogels décrits dans la littérature sont des gels qui sont séchés dans des conditions hypercritiques. Ces valeurs correspondent donc à des matériaux fragiles, mais non friables et manipulables.

2) Cas des ionogels obtenus à partir des mélanges de précurseurs silylés A (tétraméthoxysilane / méthyltriméthoxysilane 50/50 mol%) et B (tétraméthoxysilane / phényltriéthoxysilane 62/38 mol%) et du liquide ionique 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

	Mélange A	Mélange B
Module d'Young E (MPa)	20	10
Contrainte à la rupture σ (MPa)	0,6	0,3

CONDUCTIVITÉS

1) Précurseur moléculaire : tétraméthoxysilane

Liquide ionique : 1-éthyl-3-méthylimidazolium
bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

conductivité (σ en S.cm^{-1})				
à -20°C	à 0°C	à 50°C	à 150°C	à 200°C
$5,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-2}$

2) Précurseur moléculaire : tétraméthoxysilane + méthyltriméthoxysilane

Liquide ionique : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

bis(trifluorométhylsulfonyl)imide

conductivité (σ en S.cm $^{-1}$)				
à -20°C	à 0°C	à 50°C	à 150°C	à 200°C
$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$

3) Stabilité des performances :

Les ionogels ont été soumis à des mesures de conductivité à 200 °C, répétées toutes les 30 minutes pendant 16 heures : aucune dégradation de la conductivité n'a été constatée.

Ces valeurs de conductivité classent les ionogels parmi les meilleurs conducteurs ioniques solides connus à ce jour, et particulièrement les classent comme ceux présentant la meilleure association conductivité ionique / tenue en température.

STABILITÉ EN MILIEU AQUEUX

1) Cas des ionogels à base de tétraméthoxysilane

Au bout de quelques heures le liquide ionique est extrait par l'eau ; il ne reste donc que le squelette inorganique formé par le précurseur moléculaire.

2) Cas des ionogels obtenus par un mélange tétraméthoxysilane x / phényltriéthoxysilane y ou tétraméthoxysilane x / méthyltriméthoxysilane y, avec y < 30 mol%

Au bout de deux mois le liquide ionique est déplacé par l'eau ; il ne reste donc que le squelette inorganique formé par le précurseur moléculaire.

3) Cas des ionogels obtenus par un mélange téraméthoxysilane x / phényltriéthoxysilane y ou téraméthoxysilane x / méthyltriméthoxysilane y, avec y > 30 mol%

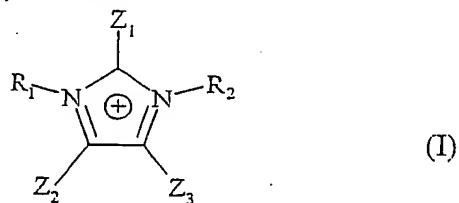
La stabilité en milieu aqueux de ces ionogels a été testée pendant cinq mois et on constate que la pastille conserve son intégrité, le liquide ionique étant toujours piégé à l'intérieur des pores de la matrice.

RÉFÉRENCES

- Branco et al. (2002) *Chem. Eur. J.*, **8**(16), 3671-3677,
- Brinker et Scherer (1990) *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego,
- Dai et al. (2000) *Chem. Commun.*, 243-244,
- Doyle et al. (2000) *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(1), 34-37,
- Noda et al. (2000) *Electrochimica Acta*, **45**, 1265-1270,
- Olivier-Bourbigou et al. (2000) *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical*, **182-183**, 419-437,
- Sharp (1994) *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **2**, 35-41,
- Sun et al. (2001) *Electrochimica Acta*, **46**, 1703-1708,
- Vioux (1997) *Chem. Mater.*, **9**, 2292-2299.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un gel conducteur ionique sous forme solide, encore désigné "ionogel", caractérisé en ce qu'il comprend une étape de mélange d'un liquide ionique avec au moins un précurseur moléculaire comportant au moins un groupement hydrolysable, le cas échéant en présence d'un acide, tel qu'un acide carboxylique, le mélange étant ensuite laissé au repos pendant un ou plusieurs jours jusqu'à obtention d'un gel formé par polycondensation du ou des précurseur(s) moléculaire(s), contenant en son sein le liquide ionique susmentionné, et susceptible d'être mis en forme, notamment sous forme de solide monolithique transparent.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi ceux comprenant à titre de cation un noyau imidazolium ou pyridinium, le cas échéant substitué, notamment par un ou plusieurs groupes alkyles de 1 à 4 atomes de carbone.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cation est un noyau imidazolium de formule (I) suivante :

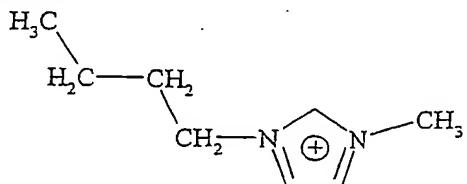


dans laquelle :

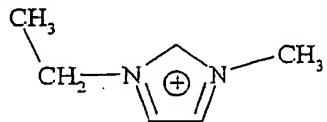
- R_1 et R_2 représentent un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, et
- Z_1 , Z_2 et Z_3 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le cation est :

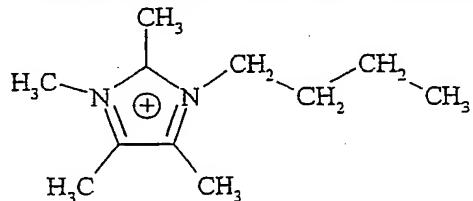
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



– ou le 1-éthyl-3-méthylimidazolium de formule suivante :



– ou le 1-butyl-2, 3, 4, 5-tétraméthylimidazolium de formule suivante :



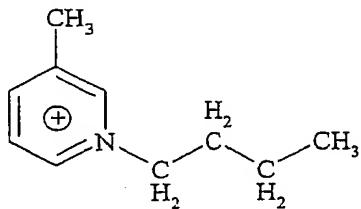
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cation est un noyau pyridinium de formule (II) suivante :



dans laquelle R₁ et R₂ représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone.

6. Procédé selon l'une des revendications 1, 2 et 5, caractérisé en ce que le cation est :

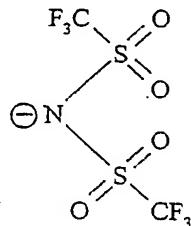
– le 1-butyl-3-méthylpyridinium de formule suivante :



7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liquide ionique contient, à titre d'anion, ceux choisis parmi les halogénures et anions perfluorés.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'anion est :

- le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de formule :



- l'hexafluorophosphate de formule PF6-

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le liquide ionique est choisi parmi :

- le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide,
- le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est choisi parmi les dérivés des éléments des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique, ou les dérivés de métaux de transition.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un composé de formule générale : R'x(RO)4-xSi dans laquelle :

- x est un nombre entier variant de 0 à 4,
- R représente un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, et
- R' représente :
 - * un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone, ou
 - * un groupe aryle comprenant de 6 à 30 atomes de carbone, ou
 - * un atome d'halogène,

ledit composé étant notamment le tétraméthoxysilane, le méthyltriméthoxysilane, le phényltriéthoxysilane, ou bien caractérisé en ce que le précurseur moléculaire est un mélange de composés tels que définis ci-dessus.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le rapport molaire liquide ionique/précureur moléculaire dans le mélange est 1/2.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'acide carboxylique est de l'acide formique.

14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le rapport molaire précurseur moléculaire/acide carboxylique dans le mélange est de 1/50.

15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le mélange est laissé au repos pendant 7 à 9 jours sous atmosphère et température ambiante.

16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le mélange est vieilli sous ultra-sons pendant 24 heures.

17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les ionogels obtenus présentent les caractéristiques suivantes :

- ce sont des solides monolithiques,
- ils sont stables jusqu'à des températures d'environ 350°C,
- ils sont transparents,
- ce sont des conducteurs ioniques, leur conductivité ionique étant notamment comprise entre environ 10^{-4} et 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante et entre 10^{-2} et 10^{-1} à 230°C.

18. Ionogels tels qu'obtenus par mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, lesdits ionogels comprenant un liquide ionique tel que défini dans l'une des revendications 1 à 9, confiné au sein d'un réseau solide continu formé à partir d'au moins un précurseur moléculaire tel que défini dans l'une des revendications 10 ou 11.

19. Ionogels selon la revendication 18, caractérisés en ce qu'ils présentent les caractéristiques définies dans la revendication 17.

20. Ionogels selon la revendication 18 ou 19, caractérisés par la présence d'un réseau solide continu.

21. Ionogels selon l'une des revendications 18 à 20, caractérisés en ce qu'ils présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- un module d'Young compris entre environ 50 et environ 100 MPa, notamment compris entre environ 52 et environ 75 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 63 MPa, et
- une contrainte à la rupture comprise entre environ 0,1 et environ 1,5 MPa, notamment comprise entre environ 0,44 et environ 1,31 MPa, et de préférence de valeur moyenne égale à environ 0,82 MPa.

22. Ionogels selon l'une des revendications 18 à 21, caractérisés en ce qu'ils sont stables en milieu aqueux.

23. Utilisation de ionogels selon l'une des revendications 18 à 22 :

- en tant que matériaux conducteurs, notamment dans le cadre de la préparation d'accumulateurs, de piles à combustible, de cellules photovoltaïques ou de systèmes électrochromes,
- en tant que membranes pour la mise en oeuvre de procédés de séparation de gaz ou de liquides, ou d'électrodialyse,
- en tant que phase stationnaire en analyse chromatographique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001723

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L83/04 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08L H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SHENG DAI, Y. H. JU, H. J. GAO, J. S. LIN, S. J. PENNYCOOK, C. E. BARNES: "Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents" CHEM. COMMUN., vol. 3, 2000, pages 243-244, XP002274531 cited in the application the whole document	1-23
A	HÉLÈNE OLIVIER-BOURBIGOU AND LIONEL MAGNA: "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 2002, pages 419-437, XP002274532 cited in the application page 420	1-23

 Further documents are listed in the continuation of box C Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 2004

Date of mailing of the international search report

04/01/2005

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Buestrich, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001723

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L83/04 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
X	SHENG DAI, Y. H. JU, H. J. GAO, J. S. LIN, S. J. PENNYCOOK, C. E. BARNES: "Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents" CHEM. COMMUN., vol. 3, 2000, pages 243-244, XP002274531 cité dans la demande le document en entier	1-23
A	HÉLÈNE OLIVIER-BOURBIGOU AND LIONEL MAGNA: "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 2002, pages 419-437, XP002274532 cité dans la demande page 420	1-23

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document délimitant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Buestrich, R